



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  A61K 7/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/18916</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. April 1999 (22.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06308		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1998 (05.10.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 45 356.2 14. Oktober 1997 (14.10.97) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalem Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): MÖLLER, Hinrich [DE/DE]; Haydnstrasse 27, D-40789 Monheim (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE).			
(54) Title: UTILIZATION OF ONIUM ALDEHYDES AND ONIUM KETONES FOR DYING FIBERS CONTAINING KERATIN			
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ONIUMALDEHYDEN UND -KETONEN ZUM FÄRBEN VON KERATINHALTIGEN FASERN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to the utilization of onium aldehydes and onium ketones of formula (I) or the derivatives thereof. In the formula, R<sup>1</sup> represents a hydrogen atom, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl group, an aryl group or a heteroaryl group. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, independent of one another, each represent a hydrogen atom, a halogen atom, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl group, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxyl group, hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxyl group, hydroxyl group, nitro group, aryl group, trifluoromethyl group, amino group or (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-acyl group. Said amino group can be substituted by (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl groups. Two of the residuals can be combined to form a fused benzene ring. R<sup>5</sup> represents a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl group, aryl group, alkylaryl group or heteroaryl group. X designates a direct bonding or an optionally substituted vinyl group or phenyl group and Y<sup>-</sup> represents halogenid, benzenesulfonate, p-toluenesulfonate, methane sulfonate, trifluoromethane sulfonate, perchlorate, sulfate, tetrachlorozinkate or N-Oxide of the heterocyclic compound. In order to dye fibers containing keratin, onium aldehydes and onium ketones or the derivatives thereof are utilized in combination with at least one compound with a primary or secondary amino group or hydroxyl group. Said compound is selected from primary or secondary aliphatic or aromatic amines, heterocyclic compounds containing nitrogen, amino acids, oligopeptides, said oligopeptides being synthesized from 2 to 9 amino acids, as well as aromatic hydroxy compounds, and/or at least one CH-active compound.</p>			
<p style="text-align: center;">(I)</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es wird die Verwendung von Oniumaldehyden und -ketonen der Formel (I) oder deren Derivate, worin R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe steht, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Arylgruppe, Trifluormethylgruppe, Aminogruppe, die durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Acylgruppe bedeuten, wobei auch zwei der Reste gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden können, R<sup>5</sup> für eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroarylgruppe steht, X für eine direkte Bindung oder eine ggf. substituierte Vinylen- oder Phenylengruppe steht, und Y<sup>-</sup> Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrachlorzinkat oder N-Oxid des Heterocyclus bedeutet, in Kombination mit mindestens einer Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens einer CH-aktiven Verbindung, zum Färben von keratinhaltigen Fasern, beansprucht.</p>			

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	S威斯兰
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereiniges Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Verwendung von Oniumaldehyden und -ketonen zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Oniumaldehyden und -ketonen und deren Derivate zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, das Oniumaldehyde und -ketone enthält, sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methyphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-

hydroxypyrimidin und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diaminopropan-2-ol.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethyl-ether, m-Phenyldiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

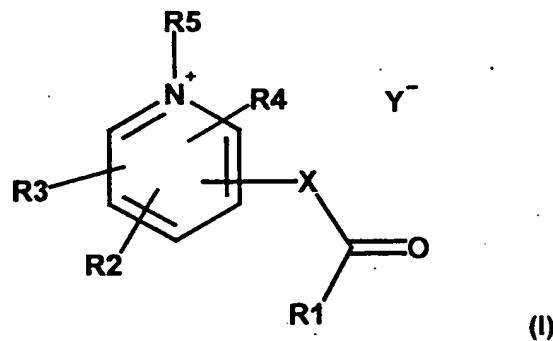
Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z.B.  $H_2O_2$ , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Des Weiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ im Vergleich mit üblichen

Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B.  $H_2O_2$  angewiesen zu sein. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Färbemittel bereitzustellen, mit denen eine große Vielfalt in den Farbnuancen erhalten werden kann. Eine Anfärbung der Hautpartien sollte möglichst vermieden werden. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich eine Kombination aus Oniumaldehyden und -ketonen, wie sie nachstehend definiert werden, und Aminen, Hydroxyverbindungen bzw. CH-aktiven Verbindungen hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignet. Es werden Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe in vielfältigen Farbnuancen erzielt. Der Einsatz von oxidierenden Agentien ist nicht erforderlich, er soll jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Oniumaldehyden und -ketonen der folgenden Formel I oder deren Derivaten



worin  $R^1$  für ein Wasserstoffatom, eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe steht,

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxygruppe, Hydroxy- $(C_1$ - $C_4$ )-alkoxygruppe, Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Arylgruppe, Trifluormethylgruppe,

Aminogruppe, die durch ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder ( $C_1$ - $C_4$ )-Acylgruppe bedeuten, wobei auch zwei der Reste gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden können,

$R^5$  für eine ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroarylgruppe steht,

$X$  für eine direkte Bindung oder eine Vinylen- oder Phenylengruppe, die substituiert sein kann, steht, und

$Y$  Halogenid, Benzolsulfonat,  $p$ -Toluolsulfonat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Tetrachlorzinkat oder das N-Oxid des Heterocyclus bedeutet,

in Kombination mit mindestens einer Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen,  $\alpha$ - bis  $\omega$ -Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens einer CH-aktiven Verbindung zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das enthält

- (A) ein oder mehrere Oniumaldehyde oder -ketone mit der voranstehend dargestellten Formel I oder deren Derivate und
- (B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen,  $\alpha$ - bis  $\omega$ -Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung,

wobei auch das Reaktionsprodukt aus den Komponenten A und B enthalten sein kann.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbermittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z.B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z.B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl-

oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z.B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Unter die vorliegende Erfindung fällt auch die Verwendung solcher Substanzen, die Reaktionsprodukte der einzelnen Komponenten untereinander darstellen.

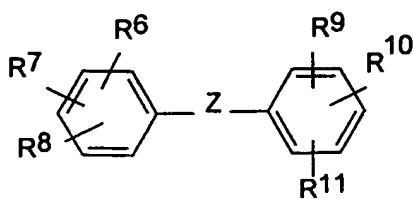
Beispiele für Derivate der Verbindungen mit der Formel I sind Oxime, Acetale, Ketale oder Hydryzone.

Geeignete Verbindungen mit der Formel I, die als Komponente A eingesetzt werden können, sind die Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate, Methansulfonate, Trifluormethansulfonate, Perchlorate, Sulfate, Chloride, Bromide, Jodide und/oder Tetrachlorzinkate von 4-Formyl-1-methylpyridinium, 3-Formyl-1-methylpyridinium, 2-Formyl-1-methylpyridinium, 4-Formyl-1-ethylpyridinium, 2-Formyl-1-ethylpyridinium, 4-Formyl-1-benzylpyridinium, 2-Formyl-1-benzylpyridinium, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium, 4-Formyl-1-methylchinolinium, 2-Formyl-1-methylchinolinium, 4-(2-Formylvinyl)-1-methylchinolinium, 4-Acetyl-1-methylpyridinium, 2-Acetyl-1-methylpyridinium, 4-Acetyl-1-chinolinium, 4-Acetyl-1-methylchinolinium und 4-(2-Formylvinyl)-1-methylpyridinium, 2,6-Dichlor-4-formyl-1-methylpyridinium, 2,6-Diphenyl-4-formyl-1-methylpyridinium, 4-Benzoyl-1-methylpyridinium, 4-Propionyl-1-methylpyridinium, 2-Oximomethyl-1-methylpyridinium, 4-Pyridincarboxaldehyd-N-oxid und N-Methyipyridoxal.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen mit der Formel I sind literaturbekannt und im Handel erhältlich oder lassen sich aus der N-heterocyclischen Carbonylverbindung und einem Alkylierungsmittel in an sich bekannter Weise herstellen. Zur Herstellung der Verbindungen werden die N-heterocyclische Carbonylverbindung und ein Überschuß an Alkylierungsmittel in Toluol gelöst und unter Röhren mehrere

Stunden auf 90 bis 100 °C erwärmt, bis die Ausgangsverbindung verschwunden ist. Das Alkylierungsmittel kann in einer Menge bis zum 10- bis 20-fachen Überschuß bezogen auf die N-heterocyclische Carbonylverbindung eingesetzt werden. Während der Reaktion scheidet sich die quartäre Ammoniumverbindung meist harzartig ab. Dieses Harz wird nach Abschluß der Reaktion mehrmals mit heißem Toluol zum vollständigen Entfernen des Alkylierungsmittels extrahiert und getrocknet. Das Endprodukt ist meist harzartig oder gelegentlich kristallin.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe als Komponente B sind z.B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylen diamin, 2-Chlor-p-phenylen diamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-, p-Phenylen diamin, o-Toluylen diamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methylendioxy-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoësäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoësäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoësäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoësäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



(II)

in der R<sup>6</sup> für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkyl- oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy-C<sub>1-4</sub>-alkyl substituiert sein kann, steht,  
 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkyl-, C<sub>1-4</sub>-Aminoalkyl- oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy-C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe substituiert sein kann, für eine Carbon- oder Sulfonsäuregruppe stehen, und  
 Z für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel  
 III



(III)

in der P eine direkte Bindung, eine CH<sub>2</sub>- oder CHOH-Gruppe bedeutet,  
 Q und Q' unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR<sup>12</sup>-Gruppe, worin R<sup>12</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, oder Hydroxy-C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe bedeutet, die Gruppe  
 O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-NH oder NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>p'</sub>-O, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und  
 o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,  
 wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4-Amino-4'-dimethylaminostilben, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylenediamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z.B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanil sowie Indole und Indoline, sowie deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte Beispiele für Indol- bzw. Indolinderivate 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Als Aminosäuren kommen bevorzugt alle natürlich vorkommenden und synthetischen  $\alpha$ -Aminosäuren in Frage, z.B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z.B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein, zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Aminosäuren sind Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin und Tryptophan. Es können aber auch andere Aminosäuren verwendet werden, wie z. B. 6-Aminocapronsäure.

Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wässerlichkeit verfügen. Als Beispiele sind z.B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen. Bevorzugt ist dabei die Verwendung gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder mit aromatischen Hydroxyverbindungen.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z.B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoësäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoësäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Als CH-aktive Verbindungen können beispielhaft genannt werden 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, Fischersche Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldiniumiodid, 1-Methyl-2-chinaldiniumiodid Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene färbende Substanzen gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Komponenten aus den Gruppen von Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, von stickstoffhaltigen Heterocyclen, aromatischen Hydroxyverbindungen oder Aminosäuren gemeinsam verwendet werden.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z.B.  $H_2O_2$ , kann bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Oniumaldehyde und- ketone der Formel I verzichtet werden. Es kann

jedoch u.U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung von Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben eine breite Palette von Farbnuancen im Bereich von gelb über gelbbraun, orange, braunorange, mittelbraun, dunkelbraun, violett,

dunkelviolett bis hin zu blauschwarz und schwarz; die Echtheitseigenschaften sind hervorragend, die Sensibilisierungspotentiale sehr gering.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenyldiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol 4-Ethylamino-3-nitrobenzoësäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar

können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z.B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel inwasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Na

trium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylsethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
  
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-SO<sub>3</sub>H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-\text{COO}^-$ - oder  $-\text{SO}_3^{(4)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8-18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-\text{COOH}$ - oder  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12-22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8-22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,

- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-

amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylaminodopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetallocxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methyl-

vinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,

- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginat, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johanniskernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolylate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolylate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolylate,
- Parfümöl, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
  
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie

- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z.B. Formate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Zum Färben der keratinhaltigen Fasern, insbesondere zum Färben von menschlichen Haaren, werden die Färbemittel in der Regel gemeinsam mit einem wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und anschließend ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo ausgewaschen.

Die Verbindungen der Komponenten A und B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der Komponenten zuerst aufgetragen wird. Auch der Einsatz der Reaktionsprodukte aus den Komponenten A und B ist möglich. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwi-

schen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die Komponenten A und B der erfindungsgemäßen Mittel können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (50 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

### Beispiele

#### **Herstellung der Verbindungen mit der Formel I**

0,5 Mol der N-heterocyclischen Carbonylverbindung und 1 Mol Methylsulfat als Alkylierungsmittel wurden in 500 ml Toluol gelöst und unter Röhren 5 Stunden auf 100 °C erwärmt. Während der Reaktion schied sich die quartäre Ammoniumverbindung ab. Das Reaktionsprodukt wurde 2 mal mit heißem Toluol extrahiert, um das Alkylierungsmittel vollständig zu entfernen, und anschließend getrocknet. Das Endprodukt war meist harzartig oder kristallin.

Es wurden erhalten:

4-Acetyl-1-methylpyridiniummethansulfonat: gelblich, harzartig

4-Benzoyl-1-methylpyridiniummethansulfonat: farblos, Schmp. 178 °C

2- und 4-Formyl-1-methylchinoliniummethansulfonat: gelblich, harzartig

4-(2-Formylvinyl)-1-methylpyridinium-trifluormethansulfonat: gelblich, harzartig

4-Acetyl-1-methylchinolinium-methansulfonat: rötlich, harzartig

#### **Herstellung einer Färbelösung**

Es wurde eine Aufschämmung von 10 mMol einer Färbekomponente, 10 mMol eines Amins, 10 mMol Natriumacetat und einem Tropfen einer 20 %igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 100 ml Wasser bereitet. Die Aufschämmung wurde kurz auf ca. 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.

In diese Färbelösung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die gefärbte Strähne wurde anschließend 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, im warmen (30-40°C) Luftstrom getrocknet und anschließend ausgekämmt. Danach wurden die Ausfärbungen visuell bei Tageslicht beurteilt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefe sind in der nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

- : keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
- (+) : schwache Intensität
- +: mittlere Intensität
- +(:) : mittlere bis starke Intensität
- ++ : starke Intensität
- ++(:) : starke bis sehr starke Intensität
- +++ : sehr starke Intensität

T a b e l l e 1

**Ausfärbungen mit 4-Formyl-1-methyl-pyridinium-benzolsulfonat**

<b>Komponente B</b>	<b>Färbenuance</b>	
	<b>Farbtiefe</b>	
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	orangerot	
++(:)		
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	braunorange	++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	orangebraun	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	dunkelviolett	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	orangerot	
++(:)		
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	gelbolivbraun	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl	violettrot	
	++(:)	
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	schwarzviolett	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	dunkelbraun	+++
Fischersche Base	violettrot	++

T a b e l l e 2**Ausfärbungen mit 4-Acetyl-1-methylpyridinium-methansulfonat**

<b>Komponente B</b>	<b>Färbenuance</b>	
	<b>Farbtiefe</b>	
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotbraun	++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	braunrot	++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl ++(+)	dunkelblaugrau	
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	violettbraun	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotbraun	+()
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	gelbbraun	+()
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl	violettbraun	++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	schwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	schwarz	+++

T a b e l l e 3**Ausfärbungen mit 4-Benzoyl-1-methylpyridinium-methansulfonat**

<b>Komponente B</b>	<b>Färbenuance</b>	
	<b>Farbtiefe</b>	
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	orange	++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	blauschwarz	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	schwarzbraun	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotbraun	++
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	mittelbraun	+()
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl	violettbraun	++

4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	schwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	schwarz	+++

T a b e l l e 4**Ausfärbungen mit 2-Oximomethyl-1-methylpyridinium-methansulfonat**

<b>Komponente B</b>	<b>Färbnuance</b>	
	<b>Farbtiefe</b>	
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ++(+)	violettbraun	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ++(+)	orange	
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	blauschwarz	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	dunkelbraun	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettbraun	++
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	hellbraun	+
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl	mittelbraun	++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	blauschwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	schwarz	+++

T a b e l l e 5**Ausfärbungen mit 2-Formyl-1-methylchinolinium-triflormethansulfonat**

<b>Komponente B</b>	<b>Färbnuance</b>	
	<b>Farbtiefe</b>	
	hellbraun	+
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	blauschwarz	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ++(+)	violettrot	
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	blauschwarz	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	schwarz	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettschwarz	+++

2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	schwarz	+++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl	blauschwarz	+++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	blauschwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	blauschwarz	+++
3-Methyl-4-aminophenol (Oxyrot)	rot	++

T a b e l l e 6**Ausfärbungen mit 4-Formyl-1-methylchinolinium-methylsulfat**

<b>Komponente B</b>	<b>Färbenuance</b>	
	<b>Farbtiefe</b>	
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	dunkelblau	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett	+++
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	dunkelbraun	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl	dunkelblau	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	dunkelbraun	+++

T a b e l l e 7**Ausfärbungen mit 4-Formyl-1-methylchinolinium-methansulfonat**

<b>Komponente B</b>	<b>Färbenuance</b>	
	<b>Farbtiefe</b>	
	rosa	+
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	braunviolett	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkel-violettröt	+++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	rotviolett	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	blauschwarz	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett	+++
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	orangebraun	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl	schwarzblau	+++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	schwarzblau	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	dunkelbraun	+++
3,4-Diaminobenzoësäure	dunkelviolett	
++(+)		
4-Hydroxy-2,5,6-triamino-pyrimidin-sulfat	braunrosa	+(+)

Ausfärbungen mit dem Reaktionsprodukt aus den Komponenten A und B

Komponente A: 4-Formyl-1-methylchinolinium-methansulfonat

Komponente B: N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl

Farbnuance: schwarzblau, Farbtiefe +++

T a b e l l e 8

Ausfärbungen mit 4-(2-Formylvinyl)-1-methylpyridinium-trifluormethansulfonat

Komponente B	Färbenuance	
	Farbtiefe	
	braungelb	+
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ++(++)	violettrot	
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	rotschwarz	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ++(++)	rot	
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	braungelb/messing	++
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	schwarzviolett	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	blauschwarz	+++

T a b e l l e 9

Ausfärbungen mit 4-Acetylchinolinium-methansulfonat

Komponente B	Färbenuance	
	Farbtiefe	
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotbraun	++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rotbraun	++
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	orangebraun	+ (++)
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl	dunkelbraun ++(++)	

2-Amino-4-(2-hydroyethylamino)-anisol x H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(Lehmann's blau)	grauschwarz	
++(+)		
3-Methyl-p-amino-phenol	orangebraun	+()
5-Amino-o-kresol	rotbraun	++

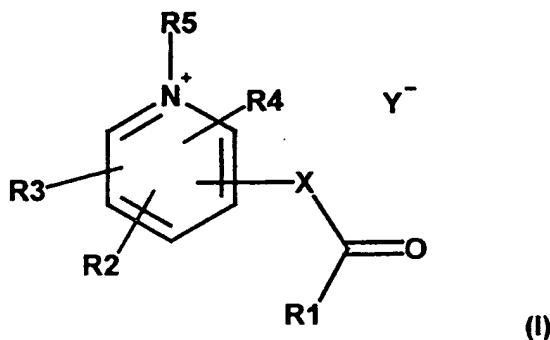
T a b e l l e 10

## Ausfärbungen mit 4-Pyridincarboxaldehyd-N-oxid

<u>Komponente B</u>	<u>Färbenuance</u>	
	<u>Farbtiefe</u>	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	gelb	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	orangebraun	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin x HCl	gelbbraun	++

Patentansprüche

1. Verwendung von Oniumaldehyden und -ketonen der folgenden Formel I oder deren Derivaten



worin

$\text{R}^1$  für ein Wasserstoffatom, eine ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe steht,

$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkylgruppe, eine ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkoxygruppe, Hydroxy-( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-alkoxygruppe, Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Arylgruppe, Trifluormethylgruppe, Aminogruppe, die durch ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Acylgruppe bedeuten, wobei auch zwei der Reste gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden können,

$\text{R}^5$  für eine ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroarylgruppe steht,

$\text{X}$  für eine direkte Bindung oder eine ggf. substituierte Vinylen- oder Phenylengruppe steht, und

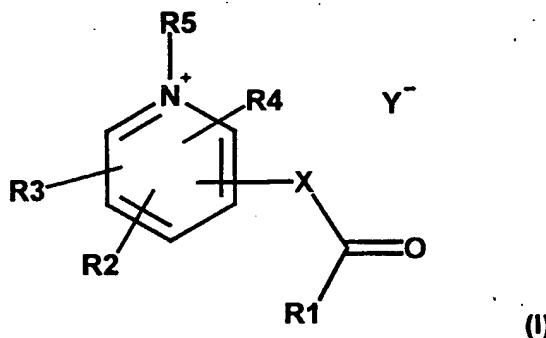
$\text{Y}^-$  Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrachlorzinkat oder N-Oxid des Heterocyclus bedeutet,

in Kombination mit mindestens einer Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen,  $\alpha$ - bis  $\omega$ -Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten

Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens einer CH-aktiven Verbindung zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

2. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das enthält

(A) ein oder mehrere Oniumaldehyde und -ketone mit der folgenden Formel I oder deren Derivate



worin

R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe steht,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Arylgruppe, Trifluormethylgruppe, Aminogruppe, die durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Acylgruppe bedeuten, wobei auch zwei der Reste gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden können,

R<sup>5</sup> für eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroarylgruppe steht,

X für eine direkte Bindung oder eine ggf. substituierte Vinylen- oder Phenylengruppe steht, und

Y Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrachlorzinkat oder N-Oxid des Heterocyclus bedeutet, und

(B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären

aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen,  $\alpha$ - bis  $\omega$ -Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung, wobei auch das Reaktionsprodukt aus den Komponenten A und B enthalten sein kann.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus den Benzolsulfonaten, p-Toluolsulfonaten, Methansulfonaten, Trifluormethansulfonaten, Perchloraten, Sulfaten, Chloriden, Bromiden, Jodiden und/oder Tetrachlorzinkaten von 4-Formyl-1-methylpyridinium, 3-Formyl-1-methylpyridinium, 2-Formyl-1-methylpyridinium, 4-Formyl-1-ethylpyridinium, 2-Formyl-1-ethylpyridinium, 4-Formyl-1-benzylpyridinium, 2-Formyl-1-benzylpyridinium, 4-Formyl-1,2-dimethylpyridinium, 4-Formyl-1,3-dimethylpyridinium, 4-Formyl-1-methylchinolinium, 2-Formyl-1-methylchinolinium, 4-(2-Formylvinyl)-1-methylchinolinium, 4-Acetyl-1-methylpyridinium, 2-Acetyl-1-methylpyridinium, 4-Acetyl-1-chinolinium, 4-Acetyl-1-methylchinolinium und 4-(2-Formylvinyl)-1-methylpyridinium, 2,6-Dichlor-4-formyl-1-methylpyridinium, 2,6-Diphenyl-4-formyl-1-methylpyridinium, 4-Benzoyl-1-methylpyridinium, 4-Propionyl-1-methylpyridinium, 2-Oximomethyl-1-methylpyridinium, 4-Pyridincarboxaldehyd-N-oxid und N-Methylpyridoxal.
4. Mittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente B ausgewählt sind aus primären oder sekundären Aminen aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Methylamino-3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 3,4-Methylendioxy-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethyl-

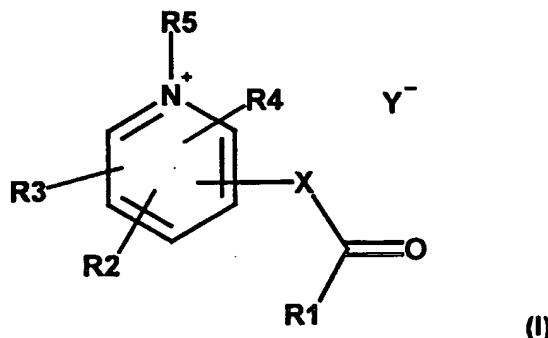
phenol, 4-Amino-2-hydroxymethyl-phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoësäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoësäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoësäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoësäure, 3-Amino-nophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin-trihydrochlorid, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin, sowie jeweils aus

den mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen,

aromatischen Hydroxyverbindungen aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoësäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoësäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure, und CH-aktiven Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3-indolium-methansulfonat, 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl(Methyl)-2-chinaldiniumiodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl(ethyl)thiobarbitursäure, Oxindol, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponenten A und B in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt werden.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel  $H_2O_2$  eingesetzt wird.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß anionische, zwitterionische und/oder nichtionische Tenside eingesetzt werden.
9. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, worin ein Färbemittel, enthaltend

(A) ein oder mehrere Oniumaldehyde und -ketone mit der folgenden Formel I oder deren Derivate



worin

R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe steht,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Arylgruppe, Trifluormethylgruppe, Aminogruppe, die durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Acylgruppe bedeuten, wobei auch zwei der Reste gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden können,

R<sup>5</sup> für eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe oder Heteroarylgruppe steht,

X für eine direkte Bindung oder eine ggf. substituierte Vinylen- oder Phenylengruppe steht, und

Y Halogenid, Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Tetrachlorzinkat oder N-Oxid des Heterocyclus bedeutet, und

(B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung,

wobei auch das Reaktionsprodukt aus den Komponenten A und B enthalten sein kann,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.